Münster.1931.No// Phil. Diss.

Chemie

Einwirkung von Sulfurylchlorid auf Metalloxyde.

Inaugural-Dissertation zur Erlangung der philosophischen Doktorwürde der Philosophischen und Naturwissenschaftlichen Fakultät der Westfälischen Wilhelms-Universität zu Münster in Westfalen.

Vorgelegt von

Wilhelm Hesse

aus

Hamm i. Westfalen.

Tag der mündlichen Prüfung: 30. Juli 1931.
Dekan: Herr Prof. Dr. R. Schmidt.
Referent: Herr Prof. Dr. H. Danneel.
Korreferent: Herr Geh.-Reg.-Rat Prof. Dr. Schenck.

1931

GEDRUCKT IN DEN BIGGER WERKSTÄTTEN, BIGGE-RUHR.

Die vorliegende Arbeit wurde im Chemischen Institut der Universität Münster von Dezember 1929 bis April 1931 ausgeführt.

Es ist mir eine angenehme Pflicht, meinem hochverehrten Lehrer, Herrn Prof. Dr. H. Danneel für die allzeit bereite Unterstützung meinen aufrichtigen Dank auszusprechen.

R. UNIV. BIBLIOTHEEK LEIDEN

IN DANKBARKEIT
MEINEM VATER GEWIDMET.

Inhalt.

A. Allgemeine Einleitung 1
B. Gründe der wechselnden Resultate 3
C. Allgemeines über die Oxyde 6
D. Versuchsmethoden 6
E. Die untersuchten Oxyde: 10
1. Cadmiumoxyd 10
2. Silberoxyd 15
3. Magnesiumoxyd 18
4. Zinkoxyd 20
5. Kupferoxyd 21
6. Bleioxyde 23
7. Quecksilberoxyde 26
8. Eisenoxyd 27
9. Chromoxyd 28
F. Zusammenfassung 29
G. Abbildungen 31

A. Allgemeine Einleitung.

Die Literaturmitteilungen über die Wirkung von Sulfurylchlorid auf anorganische Stoffe sind verstreut, lückenhaft und widersprechen sich zum Teil; es liegt hier ein theoretisch besonders interessantes Problem vor, insofern als das SO_2Cl_2 gleichzeitig reduzierend und oxydierend wirken kann, wobei das SO_2 zu Sulfat oxydiert, das Cl_2 zu Chlorid reduziert wird. Es ist aber auch möglich, daß es nur chlorierend wirkt, daß das SO_2 also als solches fortgeht. Vorversuche, auch einige Literaturangaben lassen darauf schließen, daß beides je nach Umständen eintreten kann. So stellt Spelta[1]) die Vermutung auf, daß es auf Metalloxyd nach der Formel

$$2\ MeO + SO_2Cl_2 = MeSO_4 + MeCl_2$$

reagiert, und eine gleichzeitige sulfatisierende und chlorierende Wirkung scheint auch aus den Tastversuchen von Danneel[2]) an organischen Stoffen hervorzugehen.

Das SO_2Cl_2 zerfällt bei höheren Temperaturen weitgehend, d. h. das Gleichgewicht

$$SO_2 + Cl_2 \rightleftarrows SO_2Cl_2$$

liegt bei niederen Temperaturen stark nach rechts verschoben, bei höheren stark nach links. Zerfällt das Sulfurylchlorid in SO_2 und Cl_2, was nach den Versuchen von Trautz[3]) schon bei 100° C bis fast zu 100% der Fall ist, so könnte sich das Chlor ebenso wie verdünntes Chlorgas verhalten, über dessen Einwirkung sehr viele Arbeiten vorliegen. Bei der Einwirkung von Sulfurylchloridgas, das über die Oxyde geleitet wird, spielt in dieser Beziehung die Reaktionsgeschwindigkeit des Zerfalls eine maßgebende Rolle.

D. F. Smith[4]) hat durch Messung der Druckänderung festgestellt, daß der chemische Zerfall unterhalb 280° C sehr langsam, oberhalb 330° sehr schnell erfolgt; bei 320° C ist der Zerfall eine homogene Gasreaktion erster Ordnung, d. h. eine Reaktion, die sich im Gasraum selbst, nicht an der Gefäßwand

[1]) Gazz. chim. ital. **34**, I. 262 (1904).
[2]) Z. f. angew. Chem. **39**, 1553 (1926).
[3]) Z. f. Elektrochem. **14**, 538 (1908).
[4]) Journ. Am. chem. Soc. **47**, 1862 (1925).

abspielt. Bei niedrigen Temperaturen macht sich die Wandreaktion deutlicher bemerkbar, ohne aber herrschend zu werden.

Wenn auch das SO_2Cl_2 unter Umständen als solches reagiert, indem es gleichzeitig als Oxydations- und Reduktionsmittel wirkt, wie es Spelta[1]) vermutete, so dürfte doch, wie man weiter unten beim Cadmium sieht, die Wirkungsweise eine Temperaturfunktion sein.

Will man annehmen, daß in dem Gas von SO_2Cl_2 nur das Chlor wirkt, d. h. daß vom SO_2Cl_2 bei höherer Temperatur alle die Stoffe chloriert werden, die von Chlor angegriffen werden, und auch nur unter solchen Bedingungen, bei denen dies geschieht, so wird man, will man die Wirkungsweise des SO_2Cl_2 erkennen, sie mit der des Chlors vergleichen müssen, dann allerdings vorausgesetzt, daß nicht auch das SO_2 auf diese Stoffe einwirkt.

Chlor kann auf Oxyde so wirken, daß Sauerstoff frei wird, besonders dann, wenn diesem Gelegenheit gegeben wird, sich irgendwie anzulagern. Etwas derartiges kann der Fall sein bei der Einwirkung von Cl_2 auf die Oxyde solcher Metalle, die noch ein höheres Oxyd als das angewendete bilden können. Davon spricht z. B. R. Weber[5]), der die Einwirkung von Chlor auf Oxyde studierte und dabei fand, daß die niederen Oxyde zu höheren aufoxydiert werden, und das freiwerdende Metallatom das Chlorid gibt. Im Falle des SO_2Cl_2 würde es also das SO_2 sein, das dem Oxyd den Sauerstoff abnimmt, und dieses so für den Angriff des Chlors vorbereitet. Derartige Bildung höherer Oxydationsstufen beobachtete er beim Arsentrioxyd und auch beim Stannooxyd, so daß er Arsenpentoxyd und Arsenchlorid bezw. Zinnchlorid und Stannioxyd erhielt. Bei höherer Temperatur ist allerdings ein solcher Empfänger des Sauerstoffs nicht nötig, sondern das Chlor ist gegenüber den meisten Metallen stärker als der Sauerstoff, und treibt diesen in elementarer Form aus, der dann im statu nascendi das SO_2 oxydiert zu SO_3, worauf dieses sich mit einer Oxydmolekel zu Sulfat zusammenschließt. Dann könnte man schließen, daß bei höheren Temperaturen ein der obigen Gleichung entsprechender Vorgang eintritt, weil wir dort mit SO_2 gemischtes freies Chlor haben, während über die Einwirkung des SO_2Cl_2 bei niedrigen Temperaturen daraus keine Schlüsse gezogen werden könnten. Vorausgeschickt sei, daß, bei Versuchen

[5]) Pogg. Ann. **112**, 619 (1861).

bei höheren Temperaturen wenigstens, die Spelta'sche Gleichung beim Cadmiumoxyd z. B. sich zu bestätigen schien, doch zeigte sich, daß die Sache beim CdO und auch bei anderen Oxyden durchaus nicht so einfach liegt, insofern als dieses Oxyd bei Zimmertemperatur leicht in Chlorid übergeht, bei ungefähr 100° C dem SO_2Cl_2 widersteht, und daß bei höheren Temperaturen mehr und mehr Sulfat neben dem Chlorid entsteht. Bei den Versuchen von Weber[5]) ist es also das Oxyd selbst, das den ausgetriebenen Sauerstoff aufnimmt, bei Verwendung von SO_2Cl_2 würde das SO_2 der Sauerstoff-Akzeptor sein können.

Es zeigte sich nun nach vielen Versuchen, deren Resultate zunächst vollständig durcheinander und gegeneinander liefen, daß es bei der Einwirkung von Sulfurylchlorid auf Oxyde überhaupt nicht möglich ist, analytisch genau reproduzierbare Werte zu erhalten; immerhin gelangte man schließlich zu Versuchsmethoden, die ein ungefähres Bild von der Wirkungsweise des SO_2Cl_2 lieferten. Es wurden dabei eine Reihe von Gründen aufgedeckt, nach denen sich die anfänglichen Mißerfolge und auch später die schlechte Reproduzierbarkeit der Versuche begreifen lassen.

B. Gründe der wechselnden Resultate.

Die Hauptschwierigkeit beim Arbeiten mit Sulfurylchlorid liegt darin, daß es unmöglich ist, bei allen Aufschlüssen stets ein gleiches einheitliches Produkt zu verwenden. Wie bereits erwähnt, ist nach Arbeiten von Trautz[3]) der Dampf des SO_2Cl_2 schon bei 100° C fast völlig dissociiert, und nach Beobachtungen von Walden schon bei Zimmertemperatur bei Anwesenheit von Katalysatoren grünlich gefärbt, aber die Zerfallsgeschwindigkeit ist bei 100° noch klein. Der Entdecker des Sulfurylchlorids V. Regnault[6]) fand, daß die ultravioletten Strahlen des Sonnenlichtes die Vereinigung von SO_2 und Cl_2 stark beschleunigen. Näher untersucht wurde dieser Einfluß von Le Blanc, Andrich und Kangro[7]), die die Befunde von Trautz[8]) bestätigen, wonach der Verlauf der Reaktion außerdem noch durch Nebenreaktionen gestört ist; umgekehrt hat das Licht und haben Verunreinigungen auch Einfluß auf den Zerfall des SO_2Cl_2.

[6]) Ann. Chim. Phys. 2 **69**, 170 (1838).
„ „ „ **71**, 445 (1839).
[7]) Z. f. Elektrochem. **25**, 229 (1919).
[8]) Z. f. Elektrochem. **21**, 336 (1915).

Das von E. de Haen bezogene Sulfurylchlorid hinterließ beim Destillieren stets einen zähen, harzartigen, braunen Rückstand, der nach dem Vertreiben des SO_2Cl_2 im Stickstoffstrom einen widerlich süßen Geruch hatte. Der Rückstand kann sowohl von den bei der Herstellung verwendeten Katalysatoren, wie Kohle nach Danneel[2]), Julius Meyer[9]) L. Melsens[10]) und Trautz[3]), oder auch von organischen Katalysatoren, wie Kampfer nach Schultze[11]), Äthylen nach Regnault[6]) [12]), Eisessig nach L. Melsens [10]), Essigsäureanhydrid[13]), oder Monoketone, Ester und Aldehyde nach G. Cusmano [14]) herrühren, wie auch von Kork- oder Gummistopfen, mit denen das Sulfurylchlorid bei der Destillation zu seiner Reinigung in Berührung kam, die es dabei angegriffen und teilweise gelöst hat.

Wird das Sulfurylchlorid in einer Apparatur destilliert, die mit Korkstopfen verschlossen ist, so erhält man zwar ein wasserhelles Destillat, das aber beim zweiten Destillieren in einer Schliffapparatur stets Kohle zurückläßt. Demnach vermag das SO_2Cl_2 Kohle in Spuren zu lösen. Wir ließen Sulfurylchlorid auf Zucker einwirken, der schon nach kurzer Zeit restlos verkohlt war. Aus dem Reaktionsgemisch ließ sich das SO_2Cl_2 nicht völlig entfernen. Ganz reines Sulfurylchlorid erhält man nur durch wiederholtes Destillieren in einer Schliffapparatur, wenn man die katalytische Wirkung des Lichtes und Spuren von Wasser fernhält. Zur endgültigen Reinigung wäre das SO_2Cl_2 nach Walden[15]) mittels Durchleitens eines inerten Gases, z. B. CO_2, von den Dissociationsprodukten zu befreien.

Eine weitere Schwierigkeit liegt darin, daß das Sulfurylchlorid Glas angreift; bei Temperaturen von 400° C werden die Schiffchen aus Jenaer Glas und auch die Verbrennungsröhren aus Supremaxglas in ziemlich erheblichem Maße angegriffen. Über eine genau abgewogene Menge von zu feinem

---

[9]) Z. f. angew. Chem. **44**, 41 und 262 (1931).
[10]) C. r. **76**, 92 (1873.
[11]) J. pr. Chem. **132**, 168 (1861).
„ „ „ 2 **23**, 351 (1881).
[12]) C. r. **7**, 895 (1839).
J. pr. Chem. **19**, 243 (1840).
[13]) Aktienges. f. Anilinfabrikat. D. R. P. 226 219.
„ „ „ D. R. P. 226 218.
[14]) Gazz. Chim. ital. 50 II. 70 (1920).
R. Ac. Linc. 5 27 II. 201 (1915).
[15]) Z. f. physik. Chem. **43**, 385 (1903).

Pulver gemörsertem Reagenzglas wurde zwei Stunden lang bei 400° SO_2Cl_2 nach der weiter unten beschriebenen Methode destilliert; Gewichtsvermehrung und Chlorionen im wässerigen Auszug lassen auf Alkalichlorid schließen. Sulfat hatte sich nicht, auch nicht in Spuren, gebildet.

Eine weitere Erschwerung besonders in der Ausführung der Analysen ist die, daß einige Oxyde, wie ZnO und MgO, bei Zimmertemperatur trotz tagelangen Überleitens von SO_2Cl_2-Dampf nur sehr wenig aufgeschlossen wurden, und daß deshalb die zur Analyse gelangenden Reaktionsprodukte an Mengen zu gering waren, um sie quantitativ genau zu erfassen.

Vergleicht man ferner bei Analysen, bei denen die Summe der gefundenen Milligramm-Äquivalente der Anionen gleich der Anzahl der Milligramm-Äquivalente des Kations ist, sodaß also die Analyse richtig war, das Verhältnis von Chlor zu Sulfat, so findet man an demselben Oxyd bei verschiedenen Versuchen stets verschiedene Werte. Der Grund hierfür liegt einmal, wie schon erwähnt, an dem geringen Umsatz, also an analytischer Ungenauigkeit, andererseits an dem starken Adsorptionsvermögen der Metalloxyde für SO_2Cl_2, dessen restlose Entfernung große Schwierigkeiten machte und zum Teil überhaupt nicht gelang. Aber ganz läßt sich die schlechte Reproduzierbarkeit der Versuche dadurch nicht erklären, es wirken noch andere Gründe mit. Es wurde z. B. die Bildung von Oxychloriden und basischen Sulfaten beobachtet, die das Gesamtbild störten, und die quantitativ nicht festgelegt werden konnten, da das bei unvollständigen Umsetzungen restierende Oxyd und seine Löslichkeit in Wasser eine quantitative Bestimmung der basischen Salze oft unmöglich machten. Eine weitere Schwierigkeit lag in der Vorbehandlung der Ausgangsmaterialien. Während CuO, MgO, und ZnO beim Erwärmen zwecks vollkommener Entwässerung keine Veränderung erleiden, geht das CdO mit steigender Temperatur die verschiedensten Modifikationen bezw. Verteilungszustände durch, und beim Ag_2O beginnt bereits bei 100° die Zersetzung. Und nun zeigte es sich bei den Ag_2O- und CdO- Aufschlüssen bei Zimmertemperatur, daß spurenweise anwesendes Wasser die Reaktion wesentlich beschleunigt und den Umsatz merklich erhöht; beim Cadmiumoxyd sogar quantitativ gestaltet.

Alle diese störenden Umstände, die bei den Aufschlüssen von Metalloxyd mit Sulfurylchlorid und den qualitativen und

quantitativen Analysen der Reaktionsprodukte auftreten, und die kaum oder nur teilweise ausgeschaltet werden konnten, lassen die wechselnden Resultate der vielen hundert Aufschlüsse und Analysen, die im folgenden auszugsweise angeführt werden, begreifen.

C. Allgemeines über die Einwirkung von Sulfurylchlorid auf die Oxyde.

Weil vorauszusehen war, daß die Oxyde solcher Elemente, die mit verschiedener Wertigkeit auftreten, Komplikationen zeigen würden, da sowohl die höher- als auch die niederwertigen Chloride und Sulfate entstehen können, wurden zunächst solche Metalle gewählt, die nur in einer Wertigkeit auftreten, wie: Cadmium, Silber, Magnesium und Zink. Man konnte annehmen, daß diese ein besonders einfaches Verhalten zeigen würden; es ergab sich aber, daß das vor allem beim MgO nicht der Fall war. Hier wurden deshalb besonders zahlreiche Versuche gemacht, wobei sich herausstellte, daß es Einflüsse gibt, die eine genaue Reproduktion der Versuche nicht zulassen; wozu außer der lokalen Erwärmung durch die Wärmetönung vor allen Dingen auch Anwesenheit von Wasserspuren, Einwirkung des Lichtes und organischer Katalysatoren, verursacht durch Verunreinigungen des SO_2Cl_2, gehören dürften. Ganz allgemein wurde festgestellt, daß Anwesenheit von aktiver Kohle und von Wasserspuren mitunter den Umsatz ganz wesentlich beschleunigen und erhöhen. Dazu kommt noch folgendes:

Ein vollständiger Umsatz ist in manchen Fällen nur in außerordentlich langer Zeit zu erreichen, und solange der Umsatz nicht vollständig ist, ist die Bildung von Oxychloriden und basischen Sulfaten möglich; sie ist auch festgestellt worden. Ferner zeigte sich, daß, wenn die gasförmigen Reaktionsprodukte nicht abgeführt wurden, stets sehr viel mehr Sulfat entstand, wahrscheinlich durch die Einwirkung von SO_3 auf die Chloride.

D. Versuchsmethoden.

Da wir sehr bald fanden, daß die Umsetzung bei einigen Oxyden auch bei Zimmertemperatur stattfindet, aber unter Umständen dann sehr lange dauert, stellten wir mehrere Oxyde in einem großen Exsikkator, in welchem sich auch ein Gefäß mit Sulfurylchlorid befand, und ließen sie wochen-

und monatelang darin stehen. Die Geschwindigkeit der Umsetzung war, wie der Augenschein lehrte, und wie auch zu erwarten war, klein und sehr verschieden. Dabei stellte sich heraus, daß die Resultate ganz andere wurden, als wenn man die Oxyde jedes für sich in einen Exsikkator einschloß, und als man sie auch bei später noch anzuführenden anderen Aufschlußmethoden fand. Ein hoher Gasdruck, der so hoch war, wie ihn das SO_2Cl_2 selber bei gewöhnlicher Temperatur nicht zu liefern vermag, trat hier auf, und der stark evakuierte Exsikkator lüftete sich beim Stehen über Nacht regelmäßig von Zeit zu Zeit. Diese Methode mußte aus folgendem Grunde bald aufgegeben werden. Die ganz abweichenden Resultate wiesen darauf hin, daß die in verschiedenen Schälchen stehenden Oxyde sich insofern gegenseitig beeinflußten, als die bei dem einen entstehenden gasförmigen Reaktionsprodukte mehr oder weniger auf die anderen einwirkten. Wir haben die hierbei erhaltenen Resultate im folgenden gar nicht genauer beschrieben. Stand gleichzeitig ein Schälchen mit Wasser im Exsikkator, so war der Umsatz ein viel schnellerer, und es war auch HCl in großer Menge entstanden. Ganz allgemein kann man sagen, daß der Prozentsatz an Sulfat wesentlich höher war als wir ihn sonst fanden, außerdem fand man stets freie Schwefelsäure.

Um den gegenseitigen Einfluß der Oxyde auszuschalten, brachte man das Schälchen mit Oxyd in einen kleinen Exsikkator für sich allein, in dem auch ein Schälchen mit Sulfurylchlorid stand. Auch diese Methode führte zu keinem positiven Ergebnis, da die Reaktionsprodukte zu gering an Menge waren und in die Fehlergrenze der Analyse fielen. Ein Angriff war aber qualitativ stets nachzuweisen.

Schließlich wurde das Oxyd in ein dickwandiges etwa $1^1/_2$ cm dickes und 10 cm langes Reagenzrohr gebracht, in welchem sich außerdem ein aufrecht stehendes, offenes Glührröhrchen mit SO_2Cl_2 befand, um zunächst die direkte Berührung des Sulfurylchlorids mit dem Oxyd zu vermeiden, und dieses nur dem Dampf auszusetzen. Die Reagenzrohre wurden evakuiert und zugeschmolzen, sie blieben wochenbis monatelang in einem Thermostaten von 20 ± 2^0 C oder in einem anderen von 100 ± 5^0 C. In vielen Fällen zeigte sich hinterher in den Rohren ein starker Überdruck, der z. B. beim Chromoxyd zu außerordentlich heftigen Zersprengungen der dickwändig gewählten Reagenzrohre führte, so daß dabei der größte Teil der in demselben Thermostaten

mit anderen Oxyden stehenden Röhren zerschlagen wurde. Dieses Verfahren bewährte sich deshalb nicht, weil anscheinend infolge von entstandenem SO_3, dessen Einwirkung der Rohrinhalt zu lange ausgesetzt blieb, besonders viel Sulfat entstand, aber wie zu erwarten war, in ungleichem Ausmaße. Man öffnete die Rohre durch Aufschmelzen der Spitze über der Bunsenflamme, wobei sich in einigen Fällen ein starker Überdruck zeigte, in anderen dagegen nicht. Die abgesprengten Röhren wurden dann in einem großen dickwandigen, evakuierbaren Reagenzglas von dem größten Teil des Sulfurylchlorids befreit durch die Wasserstrahlpumpe, der mehrere P_2O_5- und $CaCl_2$- Rohre vorgelegt waren, um selbst Spuren von Wasser dem Reaktionsgemisch fern zu halten. Im Trockenschrank bei 150° C wurde dann das restliche SO_2Cl_2 ausgetrieben, was jedoch mehrere Stunden dauerte, und dann das Reaktionsprodukt, das fast stets noch restierendes Oxyd enthielt, der Analyse unterworfen. Quantitativ wurden auf diese Weise nur das Silberoxyd und das Cadmiumoxyd aufgeschlossen, letzteres aber nur dann, wenn Spuren von Wasser zugegen waren.

Um nun den bei den obigen Versuchen auftretenden Überdruck zu vermeiden, wurden einige Röhren mit lang ausgezogener Spitze aufgestellt, die aber nicht zugeschmolzen wurde, um den Gasdruck zu vermeiden, gleichzeitig aber den Zufluß von Sauerstoff möglichst verhinderten. Ferner wurden Röhren aufgestellt, in denen das Sulfurylchlorid direkt das Oxyd benetzte. Diese Methoden führten zu befriedigenderen Resultaten, wie auch die folgende, bei der das Oxyd mit einem Schälchen SO_2Cl_2 in einen ungefetteten und nicht evakuierten Exsikkator gestellt wurde, der eine seitliche Öffnung hatte.

Es wurden auch einige Versuche in Bombenröhren gemacht, die bis 400° erhitzt wurden.

Bei einigen Tastversuchen zeigte sich, daß die sonst langsam verlaufenden Reaktionen des Sulfurylchlorids mit Wasser:

$$SO_2Cl_2 + 2H_2O = 2HCl + H_2SO_4$$

nicht nur durch Kohle stark beschleunigt wird, sondern auch durch Metalloxyde in mehr oder weniger großem Maßstabe. Schichtet man H_2O und SO_2Cl_2 über Oxyde, so ist der Umsatz oft ein stürmischer, wobei dann auch gleichzeitig das Oxyd zu Chlorid und Sulfat umgesetzt wird. Übrigens weist ja das massenhafte Auftreten von HCl in allen Fällen, in denen Wasser absichtlich zugesetzt wurde, darauf hin.

Dies veranlaßte uns, eine Methode ausfindig zu machen, bei der das Wasser vollständig ausgeschlossen und die Reaktionsprodukte abgeleitet wurden. Jede Kork- und Gummiverbindung war dabei streng zu vermeiden, denn beide werden vom Sulfurylchlorid stark angegriffen, und es war anzunehmen, daß die Angriffsprodukte katalytisch wirkten.

Ein schwer schmelzbares Glasrohr A in Fig. 1, von 2 cm lichter Weite, war durch Schliffe an beiden Seiten mit Kolben B 1 und B 2 verbunden, von denen der eine das SO_2Cl_2 enthielt, Zimmertemperatur hatte oder ein wenig erwärmt wurde; der andere, B 2, wurde mit Wasser oder Eiskochsalz gekühlt; auf diese Weise entstand ein langsamer Strom von SO_2Cl_2 - Dampf in dem Rohr, in welchem ein Glasschiffchen C mit dem Oxyd stand. Der erste Kolben war von der Außenwelt durch Hähne abgeschlossen, während von dem anderen eine offene Leitung ins Freie führte, durch ein nichtgezeichnetes Chlorcalciumrohr hindurch, das ein Zurücktreten von Feuchtigkeit aus den beiden dahinterliegenden gegeneinander geschalteten Wasserwaschflaschen D 1 und D 2 verhinderte; letztere sollten den Zutritt von Sauerstoff von außen her verhindern und gleichzeitig ein Bild von der Geschwindigkeit geben, mit der die durch die Reaktion entstandenen Gase entweichen. War der Strom an SO_2Cl_t so stark, daß die mit Eiskochsalz gekühlte Vorlage nich$_2$ alles Sulfurylchlorid kondensieren konnte, und war die Temperatur im Rohr über 250°, so reagierte das restliche SO_2Cl_2 sehr lebhaft und unter großer Wärmeentwicklung trotz fehlender Katalysatoren mit der Wasservorlage unter Bildung von HCl und H_2SO_4. Nach Arbeiten von V. Regnault[6])[12]), F. Clausnitzer[16]) und A. Michaelis[17]) zersetzt sich das Sulfurylchlorid sehr langsam mit Wasser bei gewöhnlicher Temperatur; es bildet sich zunächst Salzsäure und Schwefelsäuremonochlorhydrin, das durch Wasser rasch weiter zu Schwefelsäure und Salzsäure zerlegt wird. Nach einer Angabe von Thomson[18]) wird die Reaktion durch den Zusatz von geringen Spuren Jod katalytisch beschleunigt.

Nachdem alles Sulfurylchlorid überdestilliert und das Kondensat entfernt ist, wird nach dem völligen Erkalten

[16]) Liebig Ann. **196**, 265 (1879).
[17]) Jen. Z. Med. u. Natw. 6, 296 (1870).
nach Jahresber. **1870**, 233 281.
[18]) Thermochem. Unters. **2**, 311.

des Rohres Stickstoff, der allerdings stets etwas Sauerstoff enthielt, durchgeleitet, um den größten Teil des SO_2Cl_2 zu entfernen; alsdann wird das Reaktionsgemisch im Trokkenschrank bei 150° getrocknet, um das absorbierte Sulfurylchlorid restlos zu vertreiben, und dann der Analyse unterworfen.

E. Die aufgeschlossenen Oxyde.

Sämtliche Zahlen sind die zwecks leichterer Übersicht auf Milligramm-Äquivalente umgerechneten gefundenen Werte in Gramm.

I. Cadmium-Oxyd

(Cadmium-Oxydatum anhydric. F. Merck, Darmstadt).

$CdO + SO_2Cl_2$ im Exsikkator, in welchem sich auch andere Oxyde befanden, hat in einem Fall nur Chlorid gegeben, in einem andern dagegen fanden sich auch wesentliche Mengen von Sulfat. Dieser auch bei anderen Versuchen gemachte Befund veranlaßte uns zur Aufgabe dieses Verfahrens.

Ebenso erging es den Versuchen im geschlossenen Rohr, da wir keine übereinstimmenden Werte fanden.

Wurde das Cadmium-Oxyd ohne Zusatz von aktiver Kohle oder Wasserspuren eingeschlossen, so schien selbst nach Monaten das CdO vollkommen unverändert zu sein. In der Tat konnten im wässerigen Auszug kaum wägbare Cl- und SO_4-Mengen festgestellt werden, relativ mehr dagegen im salpetersauren Auszug des Rückstandes, welch letzterer jedoch im wesentlichen aus restierendem Cadmium-Oxyd bestand. Es hatten sich, wie sich aus einigen Analysen ergibt, Oxychloride und basische Sulfate gebildet.

Quantitative Aufschlüsse wurden dagegen erzielt, wenn dem CdO ein Tropfen Wasser zugesetzt wurde; wir erhielten dann stets schon nach einigen Tagen ein vollkommen weißes Salzgemisch. Dabei hatte sich aber freie Schwefelsäure gebildet, die sich in Tröpfchen an der Rohrwand absetzte, und die die Analysenwerte fälschte. War der Aufschluß im Thermostaten von 20°C erfolgt, so verblieb nach dem wässerigen Auszug ein weißer Rückstand, der ebenfalls auf Anwesenheit von Oxychloriden und basischen Sulfaten schließen ließ. Dagegen wurden beim Aufschluß im Thermostaten von 100° die basischen Salze nicht beobachtet.

Die nachfolgende Auswahl der zahlreich ausgeführten Analysen beweist die Willkür, die bei den Aufschlüssen herrscht, und zeigt, daß wir bald mehr Sulfat bald mehr Chlorid fanden, und daß oft ein großer Überschuß von Chlor + Sulfat gegenüber dem Cd vorliegt. Im großen und ganzen ist aber festzustellen, daß, abgesehen von der gebildeten freien Schwefelsäure, die zum Teil mit in die Analyse gelangt ist, da sie sich aus dem Salzgemisch nicht restlos entfernen ließ, die Bildung an Sulfat gegenüber dem Chlorid wesentlich im Vorzug ist.

Tabelle 1.

$CdO + SO_2Cl_2 + H_2O$ im Thermostaten von 20° C.			
mg.-Äqu. Cd	mg.-Äqu. Cl	mg.-Äqu. SO_4	mg.-Äqu. Cl + SO_4
2,89	0,42	4,82	5,24
2,76	1,85	1,04	2,89

Tabelle 2.

$CdO + SO_2Cl_2 + H_2O$ im Thermostaten von 100° C.			
mg.-Äqu. Cd	mg.-Äqu. Cl	mg.-Äqu. SO_4	mg.-Äqu. Cl + SO_4
6,41	2,49	6,87	9,36
6,78	1,17	5,58	6,75

Noch weniger übersichtlich waren die Resultate (Tabelle 3 u. 4), wenn mit dem CdO etwas aktive Kohle eingeschlossen wurde. Im wässerigen Auszug fanden wir stets wechselnde Verhältnisse an Cl : SO_4 und im salpetersauren Auszug wesentliche Mengen an Oxychloriden und basischen Salzen.

Tabelle 3.

$CdO + SO_2Cl_2 + C$ in Thermostaten von 20° C.			
mg.-Äqu. Cd	mg.-Äqu. Cl	mg.-Äqu. SO_4	mg.-Äqu. Cl + SO_4
4,14	0,08	4,09	4,17
2,86	1,93	0,87	2,80

Tabelle 4.

$CdO + SO_2Cl_2 + C$ in Thermostaten von 100° C.			
mg.-Äqu. Cd	mg.-Äqu Cl	mg.-Äqu. SO_4	mg.-Äqu. Cl + SO_4
5,01	3,34	0,26	3,60
0,65	0,47	1,66	2,13

Beim Aufschmelzen der Röhren in der Bunsenflamme entwichen große Mengen an HCl, wenn Wasser mit eingeschlossen war. Der Überschuß an Sulfat war aber auch dann vorhanden, wenn kein Wasser mit eingeschlossen war. Offenbar hat sich entstehendes SO_3 an das gebildete Chlorid in irgend einer Form angelagert. Dadurch wurde das Bild derartig verschoben, wie es in den in den Tabellen 1—4 angeführten Analysen zum Ausdruck kommt.

Das für sich allein in einem kleinen nicht evakuierten Exsikkator mit seitlicher Öffnung eingeschlossene CdO mit einem Schälchen SO_2Cl_2 ergab viel eindeutigere und vor allem ganz andere Resultate; die zahlreichen Analysen stimmten der Größenordnung nach mit den beiden in Tabelle 5 angeführten überein.

Tabelle 5.

CdO und SO_2Cl_2 im Exsikkator mit seitlicher Öffnung.			
mg.-Äqu. Cd	mg.-Äqu. Cl	mg.-Äqu. SO_4	mg.-Äqu. Cl + SO_4
7,93	6,41	1,56	7,97
12,18	9,73	2,26	11,99

Hieraus geht einwandfrei hervor, daß im Gegensatz zu den bisher angeführten Versuchen in diesem Fall die Chlorierung des Metalloxydes bevorzugt ist, und das Verhältnis $Cl:SO_4 = 4{,}12:1$, bezw. 4,30 : 1 beträgt. Im wesentlichen wird die Reaktionsgleichung gelten:

$$CdO + SO_2Cl_2 = CdCl_2 + SO_3$$

und da dem SO_3 Gelegenheit gegeben wurde zu entweichen, ist die Reaktion:

$$CdCl_2 + SO_3 = CdSO_3 + Cl_2$$

weniger und in kleinerem Maßstabe eingetreten als in den geschlossenen Röhren. Wenn auch die Übereinstimmung zwischen dem analysierten Cd und der Summe von Cl + SO_4 nicht exakt ist, eine Tatsache, die wir durchweg bei allen unsern Versuchen feststellen mußten, so liegt das nicht an den Fehlern in der Analyse selber, wie durch sorgfältige Kontrollanalysen gefunden wurde, sondern der Grund ist wahrscheinlich der, daß beim Trocknen im Vakuum das anhaftende SO_3 oder SO_2Cl_2 sich nicht bis zum letzten Rest aus dem Reaktionsgemisch austreiben läßt, wozu noch kommt, daß die Umsetzung durchaus nicht immer eine quantitative war, so daß unangegriffenes Oxyd und basische Chloride

und Sulfate kleine Abweichungen zwischen Gesamtmengen der Anionen und dem des Kation verursachten.

Wir destillierten nun in einer vollkommenen Schliffapparatur nach Fig. 1 über CdO, das sich in einem Glasschiffchen befand, Sulfurylchlorid bei Zimmertemperatur. Es war nicht erforderlich, den Kolben mit dem SO_2Cl_2 zu erwärmen; durch die Eiskochsalzkühlung der Vorlage wurde schon ein genügender Unterdruck erzielt, um SO_2Cl_2-Dampf durch das Rohr zu treiben und das gelbe CdO quantitativ in das weiße $CdCl_2$ zu verwandeln.

Wie aus Tabelle 6 hervorgeht, erzielten wir eine vollkommene Chlorierung des CdO und auch einen quantitativen Aufschluß. Die Reaktion geht demnach nach der Gleichung vor sich:

$$CdO + SO_2Cl_2 = CdCl_2 + SO_3$$

Wir fanden stets mehr oder weniger überschüssiges SO_4" in der Analyse, da es eben nicht möglich war, trotz starken Evakuierens und längeren Erhitzens im Trockenschrank das anhaftende SO_3 ganz zu entfernen; die wässerigen Auszüge waren dementsprechend auch stets sauer. Titrationen wurden zwar einige Male ausgeführt, gaben aber keine Resultate, aus denen man irgend welche Schlüsse für das Gesamtbild der SO_2Cl_2-Wirkung hätte ziehen können.

Tabelle 6.

$CdO + SO_2Cl_2$ durch Überdestillieren bei Zimmertemperatur.

Nr.	mg.-Äqu. Cd	mg.-Äqu. Cl	mg.-Äqu. SO_4	mg.-Äqu. Cl + SO_4
1	4,76	4,81	1,17	5,98
2	7,26	6,97	0,36	7,33
3	6,88	6,88	0,42	7,30
4	11,89	11,91	2,19	14,10
5	2,16	2,22	—	—
6	4,86	4,71	1,12	5,83
7	5,36	5,26	0,67	5,93

Wir steigerten nunmehr bei weiteren Versuchen nach und nach die Temperatur, stellten aber fest, daß zwischen 100 und 300° C unter denselben Bedingungen, im Gegensatz zur Zimmertemperatur, kein meßbarer Umsatz erfolgte. Da wir bei den Versuchen im geschlossenen Rohr beim Zusatz von Wasserspuren verhältnismäßig schnell einen quantitativen

Aufschluß erzielten, glaubten wir, daß die als Geschwindigkeitsmesser eingeschalteten H_2O-Waschflaschen die Ursache für den Aufschluß bei Zimmertemperatur seien. Diese Vermutung konnten wir aber durch das Experiment nicht bestätigen, denn auch bei Fortlassen der Waschflaschen erzielten wir beim Aufschluß bei Zimmertemperatur eine quantitative Chlorierung des CdO, wie aus Analyse 7 der Tabelle 6 zu ersehen ist.

Wir versuchten nun eine Erklärung für das Ausbleiben des Umsatzes bei erhöhten Temperaturen zu finden, indem wir das Cadmiumoxyd mit gepulverter aktiver Kohle mischten und dann bei 100° C Sulfurylchlorid überdestillierten. Da wir aber auch auf diese Weise keinen Aufschluß erzielten, müssen wir annehmen, daß bei Zimmertemperatur das eigentliche SO_2Cl_2 bezw. Cl_2 im statu nascendi das angreifende Agens ist, während bei höheren Temperaturen die Spaltstücke $Cl_2 + SO_2$ getrennt das Oxyd angreifen und zwar erst in meßbaren Mengen von 300° aufwärts, wie aus Tabelle 7 hervorgeht, worin die Zahlen Milligramm-Äquivalente bedeuten.

Tabelle 7.

$CdO + SO_2Cl_2$ durch Überdestillieren bei höheren Temperat.										
		Analyse des H_2O-Auszuges					des HNO_3-Auszuges			
Nr	Temp.	Cd	Cl	SO_4	$Cl+SO_4$	$Cl:SO_4$	Cd	Cl	SO_4	$Cl+SO_4$
1	300	3,82	3,90	1,05	4,95	1:0,26	—	—	—	—
2	300	5,29	5,02	0,44	4,46	1:0,09	1,13	0,10	0,13	0,23
3	380	2,94	5,02	0,44	5,46	1:0,66	1,03	0,73	0,29	1,02
4	400	3,00	1,77	1,39	3,16	1:0,78	2,96	0,58	0,65	1,23
5	420	4,57	2,99	2,05	5,04	1:0,67	1,72	0,28	0,59	0,87
6	450	7,93	5,24	3,26	8,50	1:0,62	1,46	0,46	0,35	0,81
7	500	9,87	5,96	1,61	7,57	1:0,27	1,59	0,81	0,25	1,06
8	500	7,18	4,13	2,18	6,31	1:0,53	7,98	1,61	1,58	3,19
9	500	7,14	4,19	2,68	6,87	1:0,64	11,06	2,84	2,19	5,03
10	500	9,96	4,87	5,41	10,28	1:1,11	1,57	0,21	0,34	0,55

Es zeigte sich, daß bei steigender Temperatur bis ungefähr 450° C die Sulfatisierung zunimmt. Das mit Eiskochsalz wieder kondensierte Sulfurylchlorid enthielt bei diesen hohen Temperaturen beträchtliche Mengen Chlor gelöst und war daher gelblichgrün gefärbt. Dies scheint

im Zusammenhang zu stehen mit dem weißen Rückstand nach dem wässerigen Auszug, er löste sich leicht in verdünnter Salpetersäure. Die Analysen dieses Auszuges ergaben nämlich, wenn sie auch nicht sehr gut stimmen, daß in den meisten Fällen die Anzahl der Cadmium-Äquivalente annähernd doppelt so groß ist, wie die der beiden Anion-Äquivalente, was ja entsprechend den Formeln CdClOH und $Cd_2SO_4(OH)_2$ der Fall sein würde (s. Abegg. II. 2 507 ff.) Es könnten sich also darnach aus den primär entstandenen Chloriden und Sulfaten bei erhöhter Temperatur solche Oxychloride bezw. Sulfate mit dem noch unumgesetzten Cadmiumoxyd gebildet haben. Da Wasser nicht zugegen war, könnten auch die wasserfreien Oxychloride bezw. Sulfate entstanden sein, z. B. Cd_2OCl_2 und Cd_2OSO_4.

II. Silberoxyd

(Argentum oxydatum, E. Merck, Darmstadt).

Einige Tastversuche ließen darauf schließen, daß bei der Behandlung von Silberoxyd mit Sulfurylchlorid die Bildung des Chlorides gegenüber der des Sulfates bevorzugt ist, so daß die Reaktion stattfindet nach der Gleichung.

$$Ag_2O + SO_2Cl_2 = 2AgCl + SO_3$$

Ob wir nun im geschlossenen evakuierten Rohr oder im Exsikkator mit seitlicher Öffnung das Silberoxyd dem Sulfurylchlorid aussetzten, oder ob wir in der Glasschliffapparatur über ein Glasschiffchen mit Ag_2O SO_2Cl_2 destillierten, wir bestätigten in allen Fällen obige Gleichung. Wir arbeiteten bei allen Aufschlüssen bei Zimmertemperatur, da nach M. C. Lea[19]) das Silberoxyd schon zwischen 160—165 °C Sauerstoff abgibt, bei längerem Erhitzen sogar schon bei 100 °C. Auf völlig trockenes Silberoxyd wirkt Sulfurylchlorid kaum oder nur sehr langsam ein; das von E. Merck bezogene Silberoxyd enthält, wenn es weiter nicht getrocknet wird, genügend Spuren an Wasser, um den Aufschluß augenblicklich vonstatten gehen zu lassen. Durch Zugabe von einem Tropfen Wasser wird der Aufschluß wesentlich beschleunigt, so daß wir in wenigen Minuten ein völlig weißes Salzgemisch erhielten. In den Analysen fanden wir stets wechselnde, wenn auch kleine Mengen an Sulfat, da das durch die Reaktion frei werdende SO_3 zu sehr am AgCl haftete, so

[19]) A. M. J. sci. (Sill.) III. **44**, 247.
Zt. anorg. Chem. **2**, 449.
J. B. **1892** 2556.

daß wir es trotz scharfen Evakuierens und stundenlangen Trocknens nicht restlos entfernen konnten; je mehr Wasser wir zugaben, umsomehr Sulfat fanden wir in der Analyse wieder. Über die Existenz von basischen Salzen ist nichts bekannt; auch hatten wir keine Andeutung der Bildung solcher Verbindungen.

Zur Weiterbehandlung des Reaktionsgemisches versuchten wir mehrere Methoden.

I. Wir bauten uns ein Element (Fig. 2), das wir durch ein Amperemeter kurz schlossen. Als Kathode diente ein kleiner Platintiegel, der das Salzgemisch enthielt, das mit schwacher Flamme eben angeschmolzen war; als Lösungsanode diente ein Zinkstab. Tiegel und Zinkstab befanden sich in einem Becherglas mit destilliertem Wasser, dem zur Erhöhung der Leitfähigkeit etwas Ammoniumnitrat zugesetzt war. Der Nachteil dieser Methode liegt darin, daß, trotz der durch schwaches Erwärmen erzeugten Konvektionsströme, es zu langer Zeit bedarf, um das AgCl in metallisches Ag und $ZnCl_2$ umzuwandeln, auch dann, wenn mit Hilfe des Umschalters eine Stromquelle eingeschaltet wurde; der Vorgang in dem Element (Fig. 2) ist folgender:

$$\begin{array}{lrcl} \text{Anode:} & Zn & \rightarrow & Zn^{\cdot\cdot} \\ \text{Kathode:} & AgCl & \rightarrow & Ag + Cl' \\ \hline & Zn + 2Ag^{\cdot} + 2Cl' & \rightarrow & 2Ag + Zn^{\cdot\cdot} + 2Cl' \end{array}$$

II. In einem weiteren Versuch kochten wir mehrere Stunden lang das Reaktionsgemisch mit Zinkstaub. In allen Analysen fanden wir im Vergleich zum Silber etwas zuviel Chlorid; ob nicht auch hier spurenweise Bildung von Oxychloriden mitgespielt hat, oder die bekannte Löslichkeit von schwerlöslichen Silbersalzen in Chloriden, war nicht festzustellen.

III. Ziemlich gute und übereinstimmende Werte erzielten wir beim Sodaaufschluß. Von der Bestimmung des Sulfates konnte abgesehen werden, da es für die Beurteilung der Aufschlußart belanglos ist, denn es wurden sehr oft nur unwägbare Spuren an Sulfat gefunden.

In Tabelle 8 bedeuten die angegebenen Zahlen Milligramm-Äquivalente.

Wenn nun auch aus den Zahlen der Schluß gezogen werden kann, daß in erster Linie das Chlorid gebildet wird, so zeigen doch diese Versuche, wie die beim Cadmiumoxyd, daß andere Nebenreaktionen parallel gehen. Man kann

Tabelle 8.

Einwirkung von SO_2Cl_2 auf Ag_2O.					
	Aufschluß-methode	Ag	Cl	SO_4	Cl + SO_4
$Ag_2O + SO_2Cl_2$ im Thermostaten	I	3,17	2,03	0,84	2,87
	I	2,57	1,76	0,92	2,68
	III	1,60	1,63	—	—
	III	6,18	6,03	—	—
$Ag_2O + SO_2Cl_2$ im Exsikkator mit seitlicher Öffnung	II	7,03	7,53	—	—
	II	4,31	4,62	—	—
	III	5,94	5,83	2,31	8,14
	III	2,13	2,13	—	—
	III	3,48	3,49	—	—
$Ag_2O + SO_2Cl_2$ durch Überdest. im kalten Rohr	I	6,31	6,11	0,12	6,23
	I	5,59	5,23	0,48	5,71
	II	2,69	2,96	0,22	3,18
	II	2,79	3,24	0,24	3,48
	III	3,96	3,20	—	—
	III	4,28	3,90	—	—
	III	4,70	4,43	1,08	5,51
	III	2,69	2,56	0,72	3,28
	III	2,53	2,59	—	—
	III	1,75	1,74	—	—
	III	2,37	2,41	—	—

bei den Versuchen, die wesentlich mehr Anionen als Kationen geben, an die Bildung von Chlorsulfonsaurem Salz denken, das dann beim Übergießen mit Wasser zu Salzsäure und Hydrosulfat hydrolysiert wird:

$$Ag_2O + SO_2Cl_2 \longrightarrow AgOSO_2Cl + AgCl$$

Nachweisbar sind derartige leichtzersetzliche Verbindungen, wie chlorsulfonsaure Salze, nicht. Treten sie aber in dem Reaktionsprodukt auf, so ist ein goßer Überschuß von SO_4 + Cl gegenüber Silber selbstverständlich. Ähnliche Nebenreaktionen können auch bei den anderen Metallen eingetreten sein.

III. Magnesiumoxyd

(Magnesium Oxydatum, Magnesia usta, leviss, puriss. Ph. G. VI, E. de Haen, Seelze).

Die Versuche mit Magnesiumoxyd sind insofern interessant ausgefallen, weil es sich hier am deutlichsten gezeigt hat, daß von einer Umsetzung mit einem vorauszusagenden Resultat nicht die Rede sein kann. Die ersten sehr zahlreichen Versuche zeigten so wechselnde Resultate, daß wir uns gerade mit diesem Oxyd am längsten beschäftigt haben. Alle Versuche können hier nicht wiedergegeben werden, sondern nur ein Teil derselben, der dieses merkwürdige Verhalten des MgO deutlich zeigt. Allerdings ist dabei zu berücksichtigen, daß die analytischen Schwierigkeiten dadurch so groß wurden, weil die Umsetzung nur eine sehr geringe war, sodaß wir bei monatelanger Einwirkung im Thermostaten und auch von vielstündiger Einwirkung im offenen Rohr, die z. B. beim CdO und Ag_2O meist zu quantitativer Umsetzung führte, nur sehr geringe Mengen an Chlorid und Sulfat erhielten, meist in der Größenordnung von 10 Milligramm. Auch hier mögen, wie es beim CdO nachgewiesen wurde, basische Salze entstanden sein, die vielleicht nicht einmal schwer löslich sind und darum auf die analytischen Resultate Einfluß gewonnen haben. Wenn nun auch laut dem ersten Teil der Tabelle 9 im Durchschnitt 4 – 5 mal soviel Sulfat wie Chlorid entstanden ist, sowohl bei 20^0 wie auch bei 100^0 C, fallen doch einige Versuche vollkommen heraus. Im kalten Rohr ist, wie man sieht, im Durchschnitt etwa doppelt soviel Sulfat wie Chlorid entstanden, bei 200^0 C etwa 3 mal so viel. Wiederum ganz anders sind die Resultate bei 500^0 ausgefallen; auch hier wurden sehr viele Versuche gemacht, die bald mehr Sulfat bald mehr Chlorid ergaben; Tabelle 9 zeigt einige Beispiele. Gerade bei dieser Temperatur können die Analysenfehler keine so große Rolle spielen, weil hier eine größere Umsetzung eingetreten ist und weil hier, wie auch sonst, wiederholte Analysen desselben Präparates übereinstimmende Resultate ergaben. Ganz allgemein kann man sagen, daß sich beim Magnesiumoxyd im Gegensatz zu allen anderen Oxyden wesentlich mehr Sulfat als Chlorid bildet, daß sich aber bei höherer Temperatur die gebildeten SO_4- und Cl- Mengen einander zu nähern scheinen; allerdings ist bei diesen Temperaturen an dem Überschuß von Mg gegenüber Cl + SO_4 deutlich zu erkennen, daß basische Salze entstanden

Tabelle 9.

Einwirkung von SO_2Cl_2 auf MgO.

		Cl	SO_4	Cl : SO_4	Cl+SO_4	Mg
Thermostat 20°	MgO + SO_2Cl_2	0,17	1,76	0,09 : 1	1,93	1,38
		0,21	1,46	0,14 : 1	1,67	1,70
		0,45	0,21	0,21 : 1	2,55	2,53
		0,39	1,73	0,23 : 1	2,12	—
	MgO + SO_2Cl_2 + H_2O	0,09	1,34	0,07 : 1	1,45	1,51
		0,18	1,65	0,11 : 1	1,83	1,33
		0,18	1,06	0,18 : 1	1,19	1,31
		0,58	1,12	0,51 : 1	1,70	1,83
	MgO + SO_2Cl_2 + C	0,23	0,92	0,26 : 1	1,15	1,21
		0,27	0,93	0,29 : 1	1,20	1,24
Thermostat 100°	MgO + SO_2Cl_2	0,28	1,65	0,17 : 1	1,93	1,35
		0,23	0,82	0,29 : 1	1,05	1,06
	MgO + SO_2Cl_2 + H_2O	0,81	2,83	0,29 : 1	3,64	3,77
		0,57	1,97	0,31 : 1	2,44	2,53
		0,74	2,31	0,32 : 1	3,05	3,12
	Mg + SO_2Cl_2 + C	0,54	1,43	0,37 : 1	1,97	1,83
		0,79	1,88	0,37 : 1	2,57	2,37
Überdest. im kalten Rohr	MgO + SO_2Cl_2	0,42	0,69	0,61 : 1	1,11	1,06
		0,45	2,12	0,29 : 1	2,57	0,98
		0,38	0,62	0,62 : 1	1,00	0,99
		0,47	1,23	0,38 : 1	1,74	1,04
		0,33	0,43	0,79 : 1	0,76	0,74
		0,23	0,29	0,78 : 1	0,52	0,42
		0,14	0,42	0,33 : 1	0,56	0,40
		0,17	0,58	0,30 : 1	0,75	0,42
	MgO + SO_2Cl_2 + C	0,54	0,63	0,85 : 1	1,17	1,13
		0,29	0,48	0,61 : 1	0,77	0,78
		0,23	0,82	0,29 : 1	1,05	1,12
		0,16	1,07	0,15 : 1	1,23	1,47
Überdest. bei 200° C	MgO + SO_2Cl_2	0,38	1,02	0,38 : 1	1,40	1,32
		0,36	1,46	0,25 : 1	1,82	1,52
		0,25	1,53	0,16 : 1	1,78	1,14
	MgO + SO_2Cl_2 + C	0,49	1,11	0,45 : 1	1,60	1,64
		0,29	0,93	0,32 : 1	1,22	1,13
Überdest. bei 500° C	MgO + SO_2Cl_2	3,19	3,25	0,98 : 1	6,45	6,62
		3,11	3,83	0,81 : 1	6,94	9,10
		4,78	2,53	1,89 : 1	7,31	8,55
		3,72	3,03	1,23 : 1	6,75	6,91

sind. Diese wechselnden Resultate beim Magnesiumoxyd sind auch der Anlaß gewesen, daß wir uns bei allen Versuchen mit nur annähernd übereinstimmenden Resultaten zufrieden gegeben haben. Auch bei der Temperaturmessung, die zuerst mit einem Thermoelement gemacht wurde, begnügten wir uns später mit einem Quecksilberthermometer dicht oberhalb des Rohres, weil sich zeigte, daß auch diese Fehlerquelle keinen erkennbaren Einfluß hatte.

3. Zinkoxyd

(Zinkum oxidatum p. a. E. Merck, Darmstadt).

Wiewohl das Zink in dieselbe Gruppe gehört wie das Magnesium, ist bei ihm, wie Tabelle 10 zeigt, durchweg sehr viel mehr Chlorid als Sulfat entstanden. Bei zahlreichen Versuchen fand man zunächst nicht einmal eine Übereinstimmung von Zn gegenüber Cl + SO_4. Hier zeigte es sich besonders, daß es schwierig war, die letzten Mengen von anhaftendem SO_2Cl_2 zu entfernen, da das leichtzerfließliche Produkt nicht erwärmt werden durfte. Nach Hampe [20]) schmilzt Zinkchlorid schon bei 250° C und löst bei dieser Temperatur stets Zinkoxyd; aus diesem Grunde arbeiteten wir bei den Zinkoxydaufschlüssen hauptsächlich bei Zimmertemperatur. Man half sich dadurch, daß man versuchte, das anhaftende Sulfurylchlorid durch starkes Vakuum herauszuholen, was besonders schwierig war, da das Zinkoxyd das SO_2Cl_2 so stark absorbiert, daß die Schiffchen stets mit flüssigem Sulfurylchlorid gefüllt waren. Die Zahlen der Tabelle 10 zeigen eine in Anbetracht der Schwierigkeiten verhältnismäßig gute Übereinstimmung zwischen Zn und Cl + SO_4, und zwar war, wie bereits erwähnt, das Chlorid wesentlich im Überschuß. Wir müssen uns mit der Tatsache begnügen, daß Zink und Magnesium sich in dieser Beziehung völlig verschieden verhalten. Wie man aus der Tabelle sieht, hat auch die Temperatur auf die Verhältnisse keinen Einfluß. Auch hier führen wir nur eine Auswahl von Analysen an, die zeigen sollen, wie wechselnd die Resultate beim Zinkoxyd sind, doch haben die zahlreichen Versuche stets ergeben, daß hauptsächlich Chlorid gebildet wird. Hier wie auch sonst wurden die Abgase untersucht und zwar dadurch, daß das Wasser in der Waschflasche, das von den Gasen durchstrichen war,

[20]) Ch. Ztg. **11**, (1887).

analysiert wurde. Qualitativ bestätigten diese Analysen den Analysenbefund des Schiffcheninhaltes insofern, als wir stets im Waschwasser mehr Schwefelsäure als Chlorid fanden, während wir beim Magnesiumoxyd, wo mehr Sulfat entstand, in der Waschflasche stets einen Überschuß von Chlor gegenüber dem Sulfat fanden, und zwar das Chlor nicht nur als Chlorid, sondern auch als freies Chlor, das sich schon durch die grüne Färbung des Waschwassers verriet und in vielen Fällen auch durch die gelbgrünen Abgase hinter der Waschflasche. Im ersten Fall ist also SO_3 entwichen, außerdem hat sich ein Teil des Sulfurylchlorid-Dampfes mit Wasser umgesetzt; im zweiten Falle ist das leztere auch der Fall gewesen, aber gleichzeitig war freies Chlor entstanden. Wie oben bereits bemerkt, haben die SO_2Cl_2-Abgase mit stürmischer Reaktion das Wasser zersetzt.

In der nachfolgenden Tabelle beziehen sich die angegebenen Zahlen auf Milligramm-Äquivalente.

Tabelle 10.

Einwirkung von SO_2Cl_2 auf ZnO.						
		Cl	SO_4	Cl : SO_4	Cl + SO_4	Zn
Thermostat 20° C	ZnO + SO_2Cl_2	4,26	4,45	0,96:1	8,71	8,49
		0,69	0,21	3,33:1	0,90	0,82
	ZnO + SO_2Cl_2 + H_2O	2,78	1,11	2,50:1	3,89	3,75
		3,03	1,75	1,74:1	4,78	4,85
Überdest. im kalten Rohr	ZnO + SO_2Cl_2	6,66	1,28	5,19:1	7,94	7,19
		6,43	1,46	4,40:1	7,89	7,22
		6,49	3,07	2,26:1	10,01	6,23
		6,23	1,18	5,30:1	7,41	7,39
		9,20	1,99	4,60:1	11,19	10,63
Überdest. 200° C	ZnO + SO_2Cl_2	2,99	2,35	1,27:1	5,34	—
		7,13	1,55	4,59:1	8,68	8,12

V. Kupferoxyd

(E. de Haen, Seelze).

Beim Kupferoxyd gab es wieder ganz andere Verhältnisse. Im Thermostaten und im Exsikkator waren die Mengen an Sulfat und Chlorid annähernd gleich, wie Versuch 1—3 in Tabelle 11 zeigt. In unserer Schliffapparatur entstand bei

Zimmertemperatur bis hinauf zu 100° im wesentlichen Chlorid, während bei höherer Temperatur die Sulfatbildung größere Ausmaße annahm. Die in Tabelle 11 wiedergegebenen Versuche bei 300° zeigen, daß auch hier in dieser Beziehung durchaus keine Reproduzierbarkeit besteht; bald ist mehr Sulfat, bald mehr Chlorid, bald sind gleiche Mengen entstanden. Dasselbe findet man bis annähernd 500° hinauf. Bei den Versuchen bei höherer Temperatur bildeten sich hinter und in dem Schiffchen haarförmige, braune, metallisch glänzende Kristalle, die zuweilen mehrere Zentimeter lang waren und den ganzen Rohrquerschnitt ausfüllten; wir haben Kristalle bis zu 5 cm lang beobachtet; sobald feuchte Luft Zutritt hatte, wurden die Kristalle blaugrün, ohne ihre Form zu ändern. Es ist bekannt, und es wurde auch durch besondere Versuche bestätigt, daß das grünliche Cuprichlorid schon im Trockenschrank eine ähnliche Farbe annimmt. Die gefundenen Kristalle wurden analysiert und ergaben.

5,54 mg.-Äqu. Cu", 5,84 mg.-Äqu. Cl', 0,49 mg.-Äqu. SO_4". Unter der Annahme, daß die 0,49 mg.-Äqu. SO_4" aus anhaftendem Sulfurylchlorid stammen, reduziert sich die mit dem Cu verbundene Chloridmenge auf 5,35 mg.-Äqu. Cl'. In Anbetracht der kleinen zur Analyse gelangten Mengen sind die Zahlen 5,45 und 5,35 als übereinstimmend zu betrachten. Wir haben die Kristalle in kleineren Mengen mehrfach hergestellt, haben aber wegen der Schwierigkeit ihrer Isolierung und wegen ihrer Hygroskopizität, sowie, weil die Frage zu sehr außerhalb des Rahmens unserer Untersuchung lag, ihre Konstitution nicht weiter verfolgt.

Außerdem fanden wir bei höherer Temperatur einen weißen Rückstand nach dem wässerigen Auszug, d. h. also ein schwer lösliches Produkt. Die Analyse ergab,

2,16 mg.-Äqu. Cu', und 2,17 mg.-Äqu. Cl'.

Es liegt also zweifellos Cuprochlorid vor. Es scheint so, als ob das Cuprichlorid in die kühleren Stellen des Rohres hinüber destilliert ist, und dort die haarförmigen Kristalle gebildet hat, während im Schiffchen selber, wo die Temperatur höher war, sich das zunächst gebildete Cuprichlorid zu Cuprochlorid zersetzt hat. Eine Andeutung dafür bildet die Tatsache, daß sich bei erhöhter Temperatur sehr viel freies Chlor durch die grüne Farbe der Abgase und des vorgelegten Wassers verriet. Allerdings wurde auch dicht hinter und über dem Schiffchen diese Art Kristalle beobachtet. Da der weiße Rückstand von Cuprochlorid erst bei sehr

hohen Temperaturen entstand, so ist das primär gebildete Cuprichlorid zum Teil destilliert, hat die haarförmigen Kristalle gebildet, und hat sich so dem allerheißesten Teil des Rohres entzogen; der Rest zersetzte sich dann infolge der sehr hohen Temperaturen zu Cuprochlorid. Die folgenden Zahlen beziehen sich auf Milligramm-Äquivalente.

Tabelle 11.

Einwirkung von SO_2Cl_2 auf CuO					
Nr.	Temp.	Cu	Cl	SO_4	$Cl + SO_4$
1	Z.-T.	19,83	9,21	11,06	20,27
2	Z.-T.	3,69	2,37	1,66	4,03
3	Z.-T.	10,87	5,84	5,77	11,61
4	Z.-T.	5,89	6,39	0,52	6,91
5	Z.-T.	5,45	5,69	0,49	6,18
6	Z.-T.	10,34	9,87	0,69	10,56
7	100°	2,20	2,19	0,19	2,38
8	150°	0,21	0,14	0,39	0,53
9	150°	0,71	0,68	0,41	1,09
10	150°	0,68	0,55	0,69	1,24
11	160°	0,27	0,33	0,12	0,45
12	165°	0,65	0,62	0,79	1,41
13	165°	0,60	0,54	0,13	0,67
14	170°	1,59	1,67	0,27	1,94
15	170°	4,88	4,56	1,92	6,48
16	300°	3,69	2,67	0,18	2,85
17	200°	2,28	1,65	2,39	4,40
18	300°	2,32	2,19	1,37	3,56
19	300°	2,08	1,47	1,59	3,06
20	330°	20,03	12,13	5,47	17,60
21	330°	20,56	12,25	8,78	21,03
22	380°	28,33	22,78	5,63	28,41

VI. Bleioxyde

1. Bleioxyd: PbO (E. de Haen, Seelze).

Bei der Einwirkung von Sulfurylchlorid auf Bleioxyd erhielten wir erst bei 300° einen fast quantitativen Aufschluß

zu einem weißen Salzgemisch, bei niedrigeren Temperaturen war die Umsetzung gering. Die Analysenergebnisse zeigen noch Spuren von restierendem Bleioxyd an, eine Beobachtung, die wir bei allen Bleioxydaufschlüssen machten, da wir stets etwas mehr Blei als Chlorid+Sulfat fanden. Das Reaktionsgemisch wurde gleich nach dem Aufschluß gemörsert, mehrere Stunden bei 150° im Trockenschrank getrocknet und dann nochmals gründlich gemörsert. Wir erzielten auf diese Weise ein ziemlich homogenes Produkt, von dem wir zwei bestimmte Mengen abwägten. In der ersten Einwage bestimmten wir elektrolytisch durch anodische PbO_2-Abscheidung das Blei, nachdem wir vorher in derselben Platinschale, in der die Elektrolyse vorgenommen wurde, das Reaktionsprodukt mit konzentrierter Schwefelsäure abgeraucht hatten, um das entstandene Bleichlorid ebenfalls in Bleisulfat überzuführen, das dann in konzentrierter Salpetersäure gelöst und elektrolysiert wurde. Die so gefundene Menge an Blei wurde auf die zweite Einwage umgerechnet, aus der wir mit wenig heißem Wasser das Bleichlorid auszogen, in eine Platinschale spülten, auf dem Wasserbad einengten, im Trockenschrank bei 150° trockneten und als Bleichlorid wägten; hieraus wurde dann das der Einwage entsprechende Chlorid errechnet. Um festzustellen, ob von dem verhältnismäßig löslichen Sulfat mit dem Bleichlorid etwas in Lösung gegangen war, wurde dieses mit verdünnter heißer Salpetersäure aus der Platinschale gelöst und dann in dieser Lösung nochmals das Chlorid bestimmt. Es entsprach aber in allen Fällen die analytisch bestimmte Menge an Chlorid der aus dem gefundenen Bleichlorid errechneten. Das nach dem Auswaschen des Bleichlorids auf dem Filter verbliebene Bleisulfat wurde in konzentrierter Salpetersäure gelöst, diese mit Ammoniak neutralisiert und dann in schwachsalzsaurer Lösung das Sulfat mit verdünnter Bariumchloridlösung gefällt. Die gleichzeitige Anwesenheit von Ammoniumionen erleichterte das Filtrieren wesentlich, da wir dadurch einen grobkörnigen Bariumsulfatniederschlag erhielten, der sich schnell auf dem Wasserbad zu Boden setzte und leicht klar filtrieren ließ.

Wir versuchten auch das Reaktionsprodukt mit einer Sodaschmelze aufzuschließen, erhielten aber je nach der Temperatur des Gebläses basisches Bleikarbonat, Bleioxyd und metallisches Blei. Die Analysenwerte waren nicht übereinstimmend, so daß wir diese Methode verließen.

Aus der nachfolgenden Tabelle 12 geht hervor, daß das Sulfurylchlorid das Bleioxyd annähernd zu gleichen Teilen in Chlorid und Sulfat überführt. Bei 200° hatten wir noch keinen quantitativen Aufschluß, so daß wir von der Bleibestimmung absehen mußten und lediglich Chlorid und Sulfat bestimmten.

Tabelle 12.

Einwirkung von SO_2Cl_2 auf PbO.				
Temp.	Pb	Cl	SO_4	$Cl + SO_4$
200	—	3,45	3,22	—
300	5,45	2,98	2,27	5,52
300	4,42	2,22	—	—
300	1,62	0,79	0,74	1,53

Oxychloride und basische Sulfate wurden bei den Bleioxydaufschlüssen nicht beobachtet. Im Gegensatz zu Spelta konnten wir also das Bleioxyd mit Sulfurylchlorid aufschließen, allerdings arbeitete er im geschlossenen Rohr, während wir in unserer Apparatur die Abgase ableiteten.

2. Bleisuperoxyd
(manganfrei für Analyse, E. de Haen).

Nach einer Arbeit von W. Stahl[21]) ist das Bleisuperoxyd nur bis 290° C beständig. Bei gewöhnlicher Temperatur wurde es nicht aufgeschlossen, aber auch bei 280° erzielten wir trotz häufigen Überleitens von ständig frischem Sulfurylchlorid keinen quantitativen Aufschluß. Wir bestimmten daher nur die Chlorid- und Sulfatmengen und fanden wie beim Bleioxyd ungefähr gleiche Mengen. Bei den folgenden Versuchen bei höheren Temperaturen hielten wir uns an die Angaben von Stahl, wonach zwischen 290 und 390° das Pb_2O_3 und zwischen 410 und 450° das Pb_3O_4 existiert. Wir erhitzten das Bleisuperoxyd längere Zeit auf 360°, so daß wir uns im Existenzgebiet des Pb_2O_3 befanden, leiteten Sulfurylchlorid über, und erhielten annähernd gleiche Mengen an Chlorid und Sulfat. Dasselbe Ergebnis erhielten wir im Bereich des Pb_3O_4, indem wir das Superoxyd auf 430° C erhitzten und dann das Sulfurylchlorid überdestillierten.

[21]) Chem. Zeitg. 45. 781 (1921).

Tabelle 13.

Einwirkung von SO_2Cl_2 auf PbO_2.				
Temp.	Pb	Cl	SO_4	Cl+SO_4
280°	—	1,01	1,44	—
360°	—	1,41	1,50	—
360°	4,39	2,40	1,77	4,17
430°	—	1,01	1,21	—

Zusammenfassend ist zu den Bleioxydaufschlüssen zu sagen, daß es unabhängig von der Temperatur stets annähernd gleiche Mengen von Sulfat und Chlorid gibt nach den Gleichungen.

$$2PbO + SO_2Cl_2 = PbCl_2 + PbSO_4$$
$$2PbO_2 + SO_2Cl_2 = PbCl_2 + PbSO_4 + O_2$$

Wir arbeiteten stets mit einem Überschuß von Sulfurylchlorid und beobachteten namentlich bei höheren Temperaturen eine starke Bildung von Chlorgas; die ganze Apparatur war mit gelblichgrünem Chlor erfüllt und auch das in Eiskochsalz kondensierte Sulfurylchlorid zeigte diese Färbung. Diese Beobachtung machte auch Spelta, der vermutete, daß ein Sauerstoff vom Chlor ausgetrieben wird und sich dann mit SO_2 zu SO_3 verbindet, und daß dieses sich mit dem entstandenen PbO zu $PbSO_4$ vereinigt. Trotzdem einige Röhrchen mit Bleisuperoxyd und Sulfurylchlorid seit etwa einem Jahre bei Zimmertemperatur stehen, wurde die von Spelta mitgeteilte explosionsartige Umsetzung nicht beobachtet. Vielmehr sieht der Rohrinhalt noch unverändert schwarz aus, selbst dann, wenn Spuren von Wasser hinzugegeben waren. Immerhin ist es nicht ganz unmöglich, daß die beim Chromoxyd erwähnten Explosionen von den Röhrchen mit Bleisuperoxyd ausgegangen sind, die zusammen mit jenem in demselben Thermostaten standen. Wahrscheinlich ist das aber nicht, da Chromoxyd mit Sulfurylchlorid auch an sich die Röhren zu sprengen vermag, wie weiter unten angeführt ist.

VII. Quecksilberoxyde

(E. Merck, Darmstadt).

Entgegen der Behauptung Speltas fanden wir bei der Einwirkung von Sulfurylchlorid auf gelbes Quecksilberoxyd nur Quecksilbersulfat und kein Chlorid. Der Umsatz beginnschon bei Zimmertemperatur, allerdings ist die Reaktionst

geschwindigkeit sehr klein. Auch bei 100° wurde kein quantitativer Aufschluß erzielt, doch recht viel umgesetzt. Spelta arbeitete in geschlossenen Röhren, so daß das Chlor nicht entweichen konnte, und dieses wird möglicherweise einen Teil des Sulfates in Chlorid verwandelt haben, wobei sich ein Gleichgewicht zwischen Sulfat, Chlorid, Chlor und SO_3 eingestellt haben mag.

Anders wirkt Sulfurylchlorid auf rotes Quecksilberoxyd ein, doch ist bei 100° C die Umsetzung wesentlich geringer als beim gelben. In die kälteren Teile des Rohres sublimierte Quecksilberchlorid hinein, während im Schiffchen neben Quecksilberoxyd Quecksilbersulfat nachgewiesen wurde. Leider waren die Mengen auch beim gelben Quecksilberoxyd zu gering, als daß man bei der Gegenwart von dem vielen überschüssigen Oxyd hätte feststellen können, ob primär nur Mercuro-Sulfat und Chlor entstanden war, das dann aber im Laufe der Zeit sich zu einem Gemisch von Sulfat und Chlorid umgebildet hat, während bei dem roten sofort Sulfat und Chlorid gebildet wird. Spelta hat mit Quecksilberoxyd, das auf trockenem Wege hergestellt war, überhaupt keine Reaktion bekommen, mit dem gelben dagegen sofort. Während er im geschlossenen Rohre beim Überschuß von Sulfurylchlorid gegenüber der zum Aufschließen nötigen Menge nur $HgCl_2$ neben SO_3 bekommen hat, haben wir im offenen Rohr, obwohl stets SO_2Cl_2 im Überschuß war, allerdings in Form von Dampf, das niemals beobachten können.

VIII. Eisenoxyd

Fe_2O_3 (E. de Haen Seelze).

Über die Wirkung von Chlor auf Fe_2O_3 liegen ausführliche Untersuchungen vor, besonders von Wasmuth[22]). Hiernach greift Chlor das Oxyd erst bei sehr hohen Temperaturen über 500° C an, und das auch nur dann, wenn Kohle als Katalysator zugegen ist. Da demgegenüber die Einwirkung von Sulfurylchlorid auf Fe_2O_3 schon bei Zimmertemperatur eintritt, liefert uns das Ferri-Oxyd den Beweis dafür, daß es sich dabei nicht um die Wirkung des durch Dissociation entstehenden Chlors handelt. Ob hier eine spezifische Wirkung des SO_2Cl_2 stattfindet, und das Chlor erst bei höheren Temperaturen angreift, wie wir es beim Cadmiumoxyd vermuteten, ließ sich in diesem Fall nicht

[22]) Z. angew. Chem. **43**, 98 (1930).

feststellen, da sich eine analytische Trennung des Fe_2O_3 vom $FeCl_3$ nicht durchführen ließ. Dazu kommt, daß das Eisenchlorid gegenüber dem SO_2Cl_2, in welchem es sich löst, stark hydroskopisch ist. Das Schiffchen im offenen Rohr war stets mit kondensiertem Sulfurylchlorid gefüllt, das sich wegen der Flüchtigkeit des $FeCl_3$ nicht quantitativ von diesem trennen ließ. Qualitativ ergab sich, daß auch bei niederen Temperaturen neben dem Chlorid wechselnde, aber kleine Mengen an Sulfat entstanden. Wurde das SO_2Cl_2 durch kalten Stickstoffstrom aus dem Schiffchen ausgetrieben, so fand man hinterher dicht hinter dem Schiffchen Eisensulfat, weiterhin an der Rohrwandung die typischen Kristalle des $FeCl_3$. Daraus ergibt sich also, daß auch das Eisensulfat flüchtig gewesen ist, wenn auch offenbar weniger als das Chlorid. Vielleicht aber ist das Sulfat durch freigewordenes SO_3 aus dem sublimierten Chlorid entstanden.

Sehr viel geringer war der Aufschluß in einem evakuierten zugeschmolzenen Reagenzrohr. Das darin befindliche SO_2Cl_2 färbte sich zwar gelb, doch ergaben die mit Wasser herausgelösten Produkte stets mehr Sulfat als Chlorid. Durch Erhitzen im Bombenrohr während 5 Stunden bei 300° C bildete sich hauptsächlich Chlorid. Die schwarzglänzenden Eisenchloridkristalle bedeckten die Rohrwandung vollkommen. Durch Zusatz von einem Tropfen Wasser erhöhte sich ganz wesentlich die Bildung des Eisensulfates.

IX. Chromoxyd

Cr_2O_3 (wasserfrei, E. Merck, Darmstadt).

Chromoxyd verhielt sich dem Sulfurylchlorid gegenüber sowohl im offenen Rohr sowie im geschlossenen Reagenz- und Bombenrohr widerstandsfähig; erst beim Zusatz von Katalysatoren wie Kohle oder Aluminiumchlorid erhielten wir im Bombenrohr an den Wänden schwache Beschläge von Pfirsichblütenfarbe; für die Analyse war der Umsatz zu gering. Eine merkwürdige Beobachtung ist folgende: Als zugeschmolzene Röhren mit Cr_2O_3 und Sulfurylchlorid, dem etwas Wasser zugesetzt war, zusammen mit anderen ebenfalls für sich eingeschmolzenen Oxyden im Thermostaten von 20° zur Reaktion aufgestellt waren, explodierten nach einigen Wochen die Röhrchen mit dem Chromoxydinhalt. Dasselbe geschah, als der Versuch bei 100° wiederholt wurde, und in diesem Falle war die Explosion so heftig, daß die meisten

indemselben Thermostaten befindlichen Röhrchen zerschlagen wurden, das schwere 15 l fassende Gefäß umkippte und der Deckel mitsamt den zur Beschwerung aufgelegten Steinen hoch geschleudert wurde. Um festzustellen, ob nicht etwa ein anderes Röhrchen die Explosion verursacht habe, wurde ein besonders dickwandiges Röhrchen, das Cr_2O_3, SO_2Cl_2 und H_2O enthielt, evakuiert, zugeschmolzen und bei Zimmertemperatur hingestellt; dieses explodierte ebenfalls nach 3 Monaten sehr heftig. SO_2 kann nicht die Ursache gewesen sein, denn sein kritischer Druck ist zu klein. Chlor könnte die Sprengung verursacht haben, doch hätte man dann in den allerdings sehr geringen geretteten Rückständen Sulfat finden müssen. Oder man muß annehmen, daß das Cr_2O_3 katalytisch auf die Zersetzung

$$SO_2Cl_2 \rightarrow SO_2 + Cl_2$$

eingewirkt hat. Das muß dann aber nach einer langen Schwellenzeit plötzlich geschehen sein, da eine Abnahme des SO_2Cl_2 in dem in dem Rohr stehenden kleinen Glührohr nicht beobachtet wurde bis zum Augenblick der Explosion.

F. Zusammenfassungen.

Die stöchiometrisch als naheliegend zu bezeichnende Formulierung der Einwirkung von Sulfurylchlorid auf die Oxyde

$$2MeO + SO_2Cl_2 \rightarrow MeSO_4 + MeCl_2$$

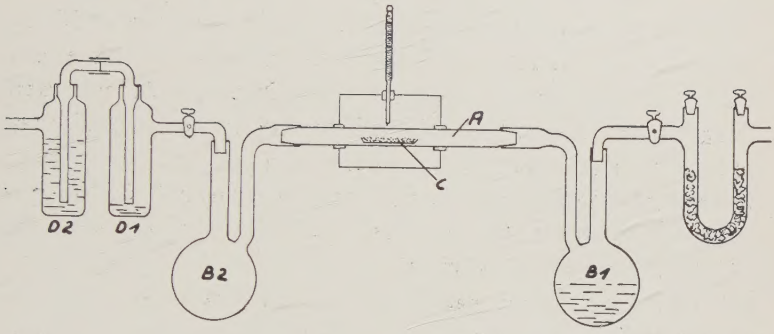
die Spelta[1]) durch seine Versuche mit Quecksilberoxyd bewiesen zu haben glaubte, ist sicherlich nicht bei allen Oxyden erschöpfend, wahrscheinlich bei keinem einzigen. Abgesehen davon, daß die Reproduzierbarkeit derartiger Versuche eine sehr schlechte ist, ändern außer der Temperatur, bei der die Einwirkung stattfindet, eine Anzahl von anderen experimentell kaum zu fassenden Einflüssen das Ergebnis stark. Einige Oxyde geben fast nur Chlorid, das SO_2 geht als solches fort, andere geben mehr Chlorid als Sulfat, wieder andere, wie das MgO, mehr Sulfat als Chlorid; dazu entstehen häufig Oxychloride und basische Salze; man beobachtet freies Chlor, dann wieder SO_3, letzteres lagert sich dem Reaktionsprodukt fest an, so daß man in dem trockenen Reaktionsprodukt großen Überschuß von Chlor plus Schwefeloxydverbindungen gegenüber dem Metall findet, möglicherweise hervorgerufen durch Zwischenbildung von chlorsulfonsaurem Salz. Ferner wird das Ergebnis ein völlig anderes,

ob man die Einwirkung im geschlossenen Rohr vor sich gehen läßt, oder den gasförmigen Reaktionsprodukten, dem Cl_2 oder SO_2, die Möglichkeit gibt, zu entweichen. Die geringsten Mengen von Verunreinigungen haben Einfluß, bei Wasser wurde er nachgewiesen; dasselbe scheint auch bei der Einwirkung von Licht der Fall zu sein usw.

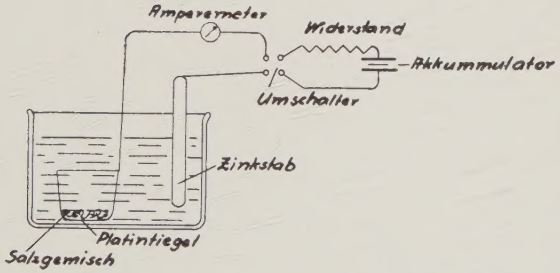
Analysiert wurden die Produkte, die aus SO_2Cl_2 und den Oxyden von Cd, Ag, Cu, Zn, Mg, Pb entstanden sind; qualitative Versuche bezogen sich auf Hg, Fe und Cr.

Dieses Ergebnis unserer zahlreichen Versuche, von denen nur ein kleiner Teil in den Tabellen wiedergegeben ist, ist, obgleich es kein erschöpfendes Bild von der Einwirkung von Sulfurylchlorid auf Metalloxyde gibt, insofern bemerkenswert, als es beweist, daß es weder wissenschaftlich noch technisch lohnend ist, sich weiterhin mit der Wirkung von Sulfurylchlorid auf Metalloxyde zu beschäftigen, daß ein klares alle Oxyde umfassendes Bild, wenn überhaupt, so nur mit einem sehr großen Aufwand von zeitraubenden Versuchen zu erzielen sein dürfte.

Figur 1



Figur 2



Lebenslauf.

Am 28. April des Jahres 1905 bin ich zu Hamm (Westf.) als Sohn des Kaufmanns Karl Hesse geboren. Ich besuchte daselbst die Oberrealschule, die ich Ostern 1924 mit dem Zeugnis der Reife verließ. Vom Winter-Semester 1924 ab widmete ich mich dem Chemie-Studium an der Technischen Hochschule Hannover. Zum Sommer-Semester 1926 siedelte ich zur Universität Marburg über und zum Sommer-Semester 1928 zur Universität Münster. Hier bestand ich im Dezember desselben Jahres das erste und im Dezember 1929 das zweite Verbands-Examen. Anschließend befaßte ich mich unter Leitung von Herrn Prof. Dr. H. Danneel mit vorliegender Arbeit und legte am 30. Juli 1931 die mündliche Doktorprüfung ab.

Wilhelm Hesse.